

## Verfahren zum Abtrennen von dampfförmigen Phthalsäureanhydrid aus einem Gasstrom

**Publication number:** DE19813286 (A1)

**Publication date:** 1999-09-30

**Inventor(s):** BIRKE GERHARD [DE]; HIRSCH MARTIN [DE]; FRANZ VOLKER [DE]

**Applicant(s):** METALLGESELLSCHAFT AG [DE]

**Classification:**

- **international:** C07D307/89; B01D7/02; B01J8/00; B01J8/18; C07C51/43; C07D307/00; B01D7/02; B01J8/00; B01J8/18; C07C51/42; (IPC1-7): C07D307/89; C07B63/00

- **European:** B01J8/00J2; B01J8/18K4; C07C51/43

**Application number:** DE19981013286 19980326

**Priority number(s):** DE19981013286 19980326

**Also published as:**

US6368389 (B1)

TW546255 (B)

PT1067995 (E)

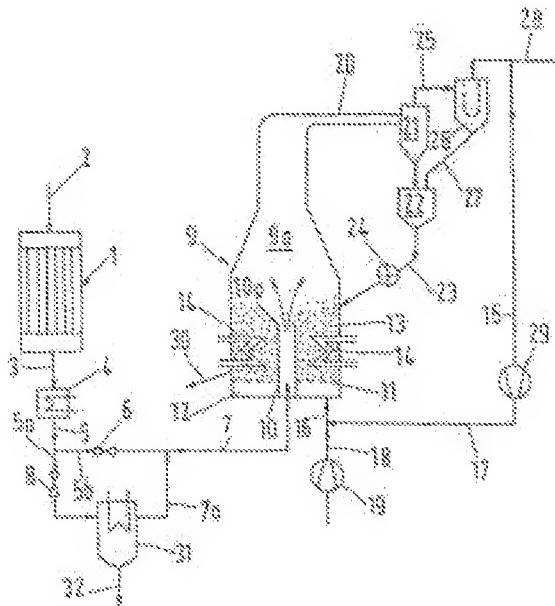
JP2002507474 (T)

ES2195603 (T3)

[more >>](#)

### Abstract of DE 19813286 (A1)

For cooling purposes the gas stream containing vaporous phthalic acid anhydride (PSA) is feed into a cooler (9) which in its lower area has a vertical pipe (10). The pipe (10) and its upper discharge opening (10a) are surrounded by an indirectly cooled fluidized bed (13) whose temperature is between 20 and 90 DEG C and to which a fluidizing gas is fed from below (16). The suspension density of the fluidized bed (13) is between 300 and 700 kg/m<sup>3</sup> and the inner area of the pipe has no fluidized bed. The gas stream containing vaporous PSA flows upwards in the vertical pipe and into the cooler (9). Granulate is continuously introduced from the fluidized bed into the gas stream via the discharge opening (10a) of the vertical pipe (10) and carried to a settling chamber situated in the cooler above the pipe and the fluidized bed. In the process the vaporous PSA is cooled and solidified. Solidified PSA is precipitated at least partly from the settling chamber to the fluidized bed and granulate containing PSA is withdrawn from the fluidized bed.



Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND  
  
DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ **Offenlegungsschrift**  
⑯ **DE 198 13 286 A 1**

⑯ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 07 D 307/89**  
C 07 B 63/00

**DE 198 13 286 A 1**

⑯ Aktenzeichen: 198 13 286.7  
⑯ Anmeldetag: 26. 3. 98  
⑯ Offenlegungstag: 30. 9. 99

⑯ Anmelder: Metallgesellschaft AG, 60325 Frankfurt, DE	⑯ Erfinder: Birke, Gerhard, Dr., 60389 Frankfurt, DE; Hirsch, Martin, Dr., 61381 Friedrichsdorf, DE; Franz, Volker, 60486 Frankfurt, DE
---	--

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑯ Verfahren zum Abtrennen von dampfförmigen Phthalsäureanhydrid aus einem Gasstrom  
⑯ Zum Kühlen wird der dampfförmige Phthalsäureanhydrid (PSA) enthaltende Gasstrom in einen Kühler geleitet, der im unteren Bereich ein vertikales Rohr aufweist. Das Rohr und sein oberes Mündungsende sind von einem indirekt gekühlten Wirbelbett umgeben, dessen Temperatur im Bereich von 20 bis 90°C liegt und dem man von unten Fluidisierungsgas zuführt. Dabei liegt die Suspensionsdichte des Wirbelbettes im Bereich von 300 bis 700 kg/m<sup>3</sup>, der Innenbereich des Rohrs weist kein Wirbelbett auf. Der dampfförmige PSA enthaltende Gasstrom strömt in dem vertikalen Rohr aufwärts in den Kühler, wobei vom Wirbelbett über das Mündungsende des vertikalen Rohrs ständig Granulat aus dem Wirbelbett in den Gasstrom eingetragen und zu einem oberhalb des Rohrs über dem Wirbelbett im Kühler befindlichen Beruhigungsraum mitgeführt wird. Dabei wird das dampfförmige PSA gekühlt und verfestigt. Verfestigtes PSA fällt mindestens teilweise aus dem Beruhigungsraum auf das Wirbelbett, und PSA enthaltendes Granulat wird aus dem Wirbelbett abgezogen.

**DE 198 13 286 A 1**

# DE 198 13 286 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abtrennen von in einem Gasstrom dampfförmig enthaltenem Phthalsäure-anhydrid (PSA) durch Kühlen des Gasstroms und verfestigen des PSA in einem Kühler, der ein Wirbelbett enthält, welches aus PSA enthaltendem Granulat besteht, wobei das Wirbelbett indirekt gekühlt wird.

Ein solches Verfahren ist aus GB-A-988084 bekannt. Bei diesem Verfahren leitet man den PSA-haltigen Gasstrom in den unteren Bereich eines gekühlten Wirbelbettes. Hierbei wird zwangsläufig das Gas jedoch weitgehend in Form von Blasen durch das Wirbelbett geführt, wobei sich die Blasen sehr stabil verhalten. Die Gasblasen verhindern einen intensiven Wärmeübergang zwischen dem in den Blasen enthaltenen PSA-Dampf und den relativ kalten Feststoffpartikeln des Wirbelbettes. Die Kühlung des PSA-Dampfes bleibt deshalb mangelhaft und man erreicht erfahrungsgemäß nur, daß höchstens 50% des PSA-Dampfes im Wirbelbett kondensiert werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, mit Hilfe eines indirekt gekühlten Wirbelbettes den dampfförmigen PSA enthaltenden Gasstrom intensiv zu kühlen, so daß das PSA aus dem Gasstrom mit hoher Wirksamkeit abgeschieden wird. Erfahrungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß man den dampfförmigen PSA enthaltenden Gasstrom durch ein im unteren Bereich des Kühlers angeordnetes vertikales Rohr aufwärts leitet, daß das vertikale Rohr ein oberes Mündungsende aufweist, daß das Rohr und sein Mündungsende vom indirekt gekühlten Wirbelbett umgeben sind, dessen Temperatur im Bereich von 20 bis 90°C liegt und dem man von unten Fluidisierungsgas zuführt, wobei die Suspensionsdichte des Wirbelbettes im Bereich von 300 bis 700 kg/m<sup>3</sup> liegt, daß der Innenbereich des Rohrs kein Wirbelbett aufweist, daß vom Wirbelbett über das Mündungsende des vertikalen Rohrs ständig Granulat aus dem Wirbelbett in den dampfförmigen PSA enthaltenden Gasstrom eingetragen und vom Gasstrom zu einem oberhalb des Rohrs und über dem Wirbelbett im Kühler befindlichen Beruhigungsraum mitgeführt wird, wobei im Gasstrom enthaltenes dampfförmiges PSA gekühlt und verfestigt wird und wobei verfestigtes PSA mindestens teilweise aus dem Beruhigungsraum auf das Wirbelbett fällt, daß man Gas aus dem Beruhigungsraum und aus dem Kühler abführt und daß man PSA enthaltendes Granulat aus dem Wirbelbett abzieht.

Durch das erfundungsgemäß Verfahren werden im Kühler über 90% des eingelegten PSA-Dampfes gekühlt und verfestigt. Üblicherweise wird man vom Wirbelbett im Bereich des Mündungsendes des vertikalen Rohrs 10 bis 50 kg Feststoff pro Nm<sup>3</sup> das in den PSA enthaltenden Gasstrom einbringen. Der Beruhigungsraum und auch der Bereich direkt oberhalb des Mündungsendes des vertikalen Rohrs ist frei von einem Wirbelbett. Es befinden sich dort nur relativ geringe Feststoffmengen, so daß sich dort auch keine Gasblasen bilden können, wie sie in einem Wirbelbett aber unvermeidbar sind.

Es ist vorteilhaft, wenn das Granulat des Wirbelbettes zu mindestens 80 Gew.-% aus Korngrößen von höchstens 1 mm besteht, wenn man ohne Hilfsgranulat arbeitet. Das relativ feinkörnige Granulat ist gut fließfähig und kann im Wirbelbett mit hohen Wärmeübergangszahlen indirekt gekühlt werden.

Zum Fluidisieren des Wirbelbettes können verschiedenartige Gase verwendet werden. Zweckmäßigerweise verwendet man aus dem Kühler abgezogenes, mindestens teilweise entstaubtes Gas oder aber Luft oder ein Gemisch dieser beiden Gase.

Der dampfförmige PSA enthaltende Gasstrom kommt üblicherweise aus einem Reaktor zum katalytischen Erzeugen von PSA aus Orthoxylol oder Naphthalin mit Luft. Der dampfförmige PSA enthaltende Gasstrom, der auf diese bekannte Weise erzeugt wird, kann zunächst in einem Abhitzekessel ein- oder mehrstufig indirekt gekühlt werden, bevor man ihn zur Schlußkühlung in das vertikale Rohr leitet. Eine Vorkühlung ohne Kondensation und ohne Erzeugen von festem PSA kann vorteilhaft sein, wenn man die Wärmelastung in der Schlußkühlung verringern will.

Ein Kühler der Art, wie er beim erfundungsgemäßen Verfahren zum Verfestigen des PSA-Dampfes verwendet wird, ist in EP-B-0467441 beschrieben. Dieser Kühler ist insbesondere zur Kühlung eines Abgases aus der Verhüttung von Bleierz vorgesehen, wobei die Gasreinigung vor allem den Erfordernissen des Umweltschutzes gerecht wird. Es hat sich nun gezeigt, daß der prinzipiell bekannte Kühler in der Lage ist, relativ große Mengen an PSA, die dampfförmig herangeführt werden, zu verfestigen.

Für den Aufbau des Wirbelbettes im Kühler, welches das vertikale Rohr umgibt, kann man ohne ein Hilfsgranulat oder aber mit einem solchen Hilfsgranulat, z. B. Sand mit Körnungen von etwa 0,05 bis 1 mm, arbeiten. Im gekühlten Wirbelbett kondensiert PSA auf dem Hilfsgranulat und wird mit diesem abgezogen. Außerhalb des Wirbelbettes trennt man das rohe PSA vom Hilfsgranulat, z. B. durch Abschmelzen, und kann das Hilfsgranulat wieder zurück in das Wirbelbett führen. Wenn man ohne Hilfsgranulat arbeitet, entfällt dieser Trennungsschritt.

Ausgestaltungsmöglichkeiten des Verfahrens werden mit Hilfe der Zeichnung erläutert. Die Zeichnung zeigt ein Fließschema des Verfahrens.

In an sich bekannter Weise wird im Röhrenreaktor (1) aus einem Gemisch von Naphthalin oder Orthoxylol und Luft, das in der Leitung (2) herangeführt wird, katalytisch PSA bei Temperaturen von etwa 300 bis 500°C erzeugt. Der dampfförmige PSA enthaltende Gasstrom, der als Produkt der Umsetzung im Reaktor 1 entsteht, strömt in der Leitung (3) zu einem Abhitzekessel (4), in welchem eine erste Kühlung stattfindet. Dabei kondensiert PSA noch nicht aus. Mit Temperaturen von üblicherweise 150 bis 250°C strömt der PSA-haltige Gasstrom dann durch die Leitungen (5) und (5b), durch das geöffnete Ventil (6) und die Leitung (7) zum Schlußkühler (9). Bei dieser Verfahrensvariante ist das Ventil (8) geschlossen.

Der Kühler (9) weist im unteren zentralen Bereich ein vertikales Rohr (10) auf, dazu einen Gasverteiler (11) und darunter eine Verteilkammer (12) für Fluidisierungsgas. Das Rohr (10) umgebende Ringraum ist mit Kühllementen (14) versehen, die zur Wärmeabfuhr von einem Kühlfluid durchströmt werden. Als Kühlfluid eignet sich z. B. Wasser oder Öl. Im Kühler (9) befindet sich im Ringraum über dem Gasverteiler (11) ein Wirbelbett (13) aus PSA-haltigem Granulat, wobei das Wirbelbett ein wenig über das obere Mündungsende (10a) des Rohrs (10) hinaus reicht. Mindestens 80 Gewichtsprozent des Granulats des Wirbelbettes weisen Korngrößen im Bereich von höchstens 1 mm auf. Fluidisierungsgas, das durch den Gasverteiler (11) aufwärts strömt, wird zuvor durch die Leitung (16) in die Verteilkammer (12) geführt. Bei diesem Fluidisierungsgas kann es sich entweder um rückgeföhrtes Gas aus der Leitung (17) oder um Luft

# DE 198 13 286 A 1

aus der Leitung (18) handeln, die durch das Gebläse (19) angesaugt wird, oder um ein Gemisch aus Luft und rückgeföhrttem Gas.

Im Schlußkühler (9) liegt die Leerrohrgeschwindigkeit des Fluidisierungsgases im Wirbelbett (13) üblicherweise im Bereich von 0,1 bis 0,6 m/s. Die Gasgeschwindigkeiten im Rohr (10) liegen etwa im Bereich von 20 bis 50 m/s und im Beruhigungsraum (9a), der sich oberhalb des Mündungsendes (10a) befindet, ist die effektive Gasgeschwindigkeit etwa 2 bis 3 m/s. Das Volumen des Fluidisierungsgases beträgt 10 bis 30% und zumeist 15 bis 25% des Volumens des Gasstroms der Leitung (7). Die Suspensionsdichte im Wirbelbett (13) liegt im Bereich von 300 bis 700 kg/m<sup>3</sup> und zumeist 350 bis 600 kg/m<sup>3</sup>. Das Wirbelbett (13) endet knapp oberhalb des Mündungsendes (10a) des Rohrs (10). Ein Wirbelbett befindet sich im Beruhigungsraum (9a) nicht. Auf diese Weise sorgt man dafür, daß 10 bis 50 kg Feststoff pro Nm Gas in den Gasstrom eingebracht werden, der im Rohr (10) aufwärts strömt. Im Wirbelbett (13) gekühltes Granulat mischt sich auf diese Weise mit dem das Rohr (10) verlassenden Gasstrom, wird von diesem aufwärts in den Beruhigungsraum (9a) mitgeführt und sorgt dadurch für eine schnelle und intensive Abkühlung des Gases und des dampfförmigen PSA. In den Beruhigungsraum (9a) wird eine Gas-Feststoff-Suspension geblasen, wobei die Gasgeschwindigkeit durch die Expansion des Gasstrahls rasch abfällt. Hierbei verlieren die Feststoffe an Geschwindigkeit und fallen wieder in die Wirbelschicht (13) zurück. Es kann zweckmäßig sein, die Innenwand des Kühlers (9), auch im Bereich des Beruhigungsraumes (9a) und darüber, mit Kühllementen zu versehen, was aber in der Zeichnung zur Vereinfachung nicht berücksichtigt wurde.

Um ausreichend gekühltes Granulat im Wirbelbett (13) bereitzuhalten, hält man die Temperaturen dort üblicherweise bei 20 bis 90°C und vorzugsweise 50–80°C. Als Produkt zieht man durch die Leitung (30) PSA-Granulat aus dem Kühler (9) ab. Dieses Granulat wird dann üblicherweise noch einer an sich bekannten Feinreinigung zugeführt, wie sie z. B. in DE-C-35 38 911 beschrieben ist. Wenn man mit einem Hilfsgranulat, z. B. Sand, arbeitet, werden dessen Körner im gekühlten Wirbelbett durch anhaftendes PSA vergrößert. Dieses Granulat zieht man in der Leitung (30) ab und trennt PSA vom Hilfsgranulat, z. B. durch Abschmelzen.

Gas, welches eine gewisse Menge an Feststoffen mitführt, wird vom oberen Ende des Kühlers (9) durch den Kanal (20) abgeleitet und zunächst zu einem Abscheidzyklon (21) geführt. Abgeschiedene Feststoffe gelangen in den Pufferbehälter (22) und von da durch die Leitung (23) und ein Dosierorgan (24) zurück in den Kühler (9). Das den Abscheider (21) verlassende Gas strömt durch die Leitung (25) zu einem Filter (26), wobei abgeschiedene Feststoffe durch die Leitung (27) dem Pufferbehälter (22) aufgegeben werden. Das Filter (26) kann z. B. ein Schlauch- oder Elektrofilter sein. Entstaubtes Gas zieht in der Leitung (28) ab und kann ganz oder teilweise zu einer nicht dargestellten Nachverbrennung geführt werden. Üblicherweise zweigt man einen Teilstrom des entstaubten Gases in der Leitung (15) ab und führt es durch das Gebläse (29) und die Leitung (17) als Fluidisierungsgas zurück in den Kühler (9).

Eine Verfahrensvariante besteht darin, das aus dem Abhitzekessel (4) kommende, PSA-haltige Gas bei geschlossenem Ventil (6) und geöffnetem Ventil (8) durch einen Kühler (31) zu führen, in welchem ein Teil des PSA kondensiert und flüssig in der Leitung (32) abgezogen wird. Das restliche, PSA-haltige Gas wird dann durch die Leitungen (7a) und (7) zum Schlußkühler (9) geführt.

## Beispiel

Man arbeitet mit einer der Zeichnung entsprechenden Verfahrensführung, wobei das Ventil (6) geschlossen und das Ventil (8) offen ist. Der Schlußkühler (9) hat eine Gesamthöhe von 10 m, einen Durchmesser im Bereich des Wirbelbettes (13) von 3 m und eine Höhe zwischen dem Verteiler (11) und der oberen Mündung (10a) des Rohrs (10) von 2 m. Im Rohr (10), das einen Durchmesser von 0,7 m hat, beträgt die Gasgeschwindigkeit 40 m/sec, die Leerrohrgeschwindigkeit des Fluidisierungsgases im Ringraum (13) beträgt 0,3 m/sec. Das Wirbelbett (13) hat eine Suspensionsdichte von 450 kg/m<sup>3</sup>, die Korngrößen des PSA-Granulats liegen unter 1 mm und der Mittelwert  $d_{50}$  beträgt 0,3 mm. Es wird ohne Hilfsgranulat im Kühler (9) gearbeitet.

Pro Stunde werden im Röhrenreaktor (1) 3900 kg Orthoxylol mit 51600 kg Luft umgesetzt. Die Drücke liegen zwischen 1 und 1,5 bar, die nachfolgend gegebenen Daten sind teilweise berechnet.

Bei den in der Tabelle genannten Gasen handelt es sich um O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O enthaltende Gemische.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Leitung	3	7	30
PSA (kg/h)	4283	2364	2324
Orthoxylol (kg/h)	0,5	0,5	--
Nebenprodukte (kg/h)	245	243	2
Gase (kg/h)	50990	50980	1
Temperatur (°C)	370	137	65

Pro Stunde werden in der Leitung (18) 2000 m<sup>3</sup> Luft herangeführt, in der Leitung (17) strömen 6000 m wasserdampf-haltiges Gas mit 100°C. Durch die Leitung (28) werden 50300 m<sup>3</sup> wasserdampfhaltiges Gas aus dem Verfahren entfernt.

25 Patentansprüche

1. Verfahren zum Abtrennen von in einem Gasstrom dampfförmig enthaltenem Phthalsäureanhydrid (PSA) durch Kühlen des Gasstroms und Verfestigen des PSA in einem Kühler, der ein Wirbelbett enthält, welches aus PSA enthaltendem Granulat besteht, wobei das Wirbelbett indirekt gekühlt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man den dampfförmiges PSA enthaltenden Gasstrom durch ein im unteren Bereich des Kühlers angeordnetes vertikales Rohr aufwärts leitet, daß das vertikale Rohr ein oberes Mündungsende aufweist, daß das Rohr und sein Mündungsende vom indirekt gekühlten Wirbelbett umgeben sind, dessen Temperatur im Bereich von 20 bis 90°C liegt und dem man von unten Fluidisierungsgas zuführt, wobei die Suspensionsdichte des Wirbelbettes im Bereich von 300 bis 700 kg/m<sup>3</sup> liegt, daß der Innenbereich des Rohrs kein Wirbelbett aufweist, daß vom Wirbelbett über das Mündungsende des vertikalen Rohrs ständig Granulat aus dem Wirbelbett in den dampfförmiges PSA enthaltenden Gasstrom eingetragen und vom Gasstrom zu einem oberhalb des Rohrs und über dem Wirbelbett im Kühler befindlichen Beruhigungsraum mitgeführt wird, wobei im Gasstrom enthaltenes dampfförmiges PSA gekühlt und verfestigt wird und wobei verfestigtes PSA mindestens teilweise aus dem Beruhigungsraum auf das Wirbelbett fällt, daß man Gas aus dem Beruhigungsraum und aus dem Kühler abführt und daß man PSA enthaltendes Granulat aus dem Wirbelbett abzieht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man vom Wirbelbett im Bereich des Mündungsendes des vertikalen Rohrs 10 bis 50 kg Feststoff pro Nm Gas in den PSA enthaltenden Gasstrom einbringt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der dampfförmiges PSA enthaltende Gasstrom ein- oder mehrstufig indirekt gekühlt wird, bevor man ihn in das vertikale Rohr des Kühlers leitet.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aus dem Kühler abgeführte Gas nach Ab trennen von Feststoffen mindestens teilweise als Fluidisierungsgas in das Wirbelbett geleitet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß das Granulat des Wirbelbettes zu mindestens 80 Gewichtsprozent Korngrößen von höchstens 1 mm aufweist.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß man Luft als Fluidisierungsgas in das Wirbelbett leitet.
7. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß man den dampfförmiges PSA enthaltenden Gasstrom zum Kühlen zunächst durch einen indirekten Wärmeaustauscher und anschließend in das vertikale Rohr des Kühlers leitet, wobei man aus dem indirekten Wärmeaustauscher flüssiges PSA abzieht.
8. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirbelbett ein Hilfsgranulat enthält.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

